

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002115

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-045591  
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 3 日  
Date of Application:

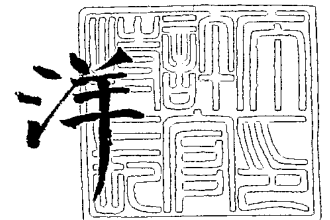
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 4 5 5 9 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 4 5 5 9 1 ]

出      願      人            株 式 会 社 カ ネ カ  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 B040052  
【提出日】 平成16年 2月23日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F 2/00  
C08F 4/00  
C08F 10/00

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府豊中市上新田 2 - 2 1 - 1 - 9 0 5  
【氏名】 福井 祥文

【特許出願人】  
【識別番号】 000000941  
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005027  
【納付金額】 21,000円

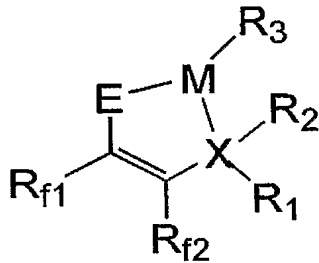
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式 (1) であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒。

## 【化 1】



(式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Eは酸素または硫黄である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。R<sub>f1</sub>, R<sub>f2</sub>は各々独立してフッ素原子または炭素数1～20のフッ素化炭化水素基である。)

## 【請求項 2】

Mがニッケルであることを特徴とする、請求項1に記載のオレフィン系重合用触媒。

## 【請求項 3】

Eが酸素、Xがリンであることを特徴とする、請求項1または2に記載のオレフィン系重合用触媒。

## 【請求項 4】

R<sub>f1</sub>およびR<sub>f2</sub>が炭素数1～20のフッ素化炭化水素基であることを特徴とする、請求項1から3のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒。

## 【請求項 5】

R<sub>f1</sub>がトリフルオロメチル基、R<sub>f2</sub>がペンタフルオロフェニル基であることを特徴とする、請求項1から4のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒。

## 【請求項 6】

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, およびR<sub>3</sub>がフェニル基であることを特徴とする、請求項1から5のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒。

## 【請求項 7】

請求項1～6のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体。

## 【請求項 8】

オレフィン系モノマーが炭素数10以下のα-オレフィンであることを特徴とする、請求項7記載のオレフィン系重合体。

## 【請求項 9】

請求項1から6のいずれか1項に記載のオレフィン系重合用触媒の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項7または8に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】オレフィン系重合用触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なオレフィン系重合用触媒、それを用いて得られるオレフィン系重合体、それらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

オレフィン系重合用触媒の高活性化は、現在においても重要な課題である。最近では、極性モノマーとの共重合や水系での重合が可能となることから、後周期遷移金属錯体系のオレフィン系重合用触媒が着目されている。

【0003】

特に、酸素原子近傍にフッ素化炭化水素基を有し、かつリン原子近傍にエステル基を有するニッケル系触媒（Shell Higher Olefin Process系触媒：SHOP系触媒）は水系でも高いエチレン重合活性を示すことが報告されている（特許文献1、非特許文献1、2）。

【0004】

しかし、実用的には活性や得られる重合体の分子量は十分とはいえず、新規な触媒の開発が望まれている。

【特許文献1】WO02/24763

【非特許文献1】Macromolecules, 2001年, 34巻, 2438頁

【非特許文献2】Macromolecules, 2001年, 34巻, 2022頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、高活性で、高分子量の重合体を得ることができるオレフィン系重合用触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

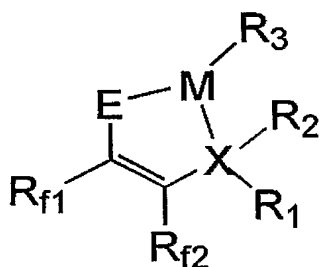
上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、本発明を完成するにいたった。

【0007】

即ち本発明は、下記一般式（1）であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒に関する。

【0008】

【化2】



（式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Eは酸素または硫黄である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は各々独立して、水素または炭素数

1～20の炭化水素基である。 $R_{f1}$ 、 $R_{f2}$ は各々独立してフッ素原子または炭素数1～20のフッ素化炭化水素基である。)

好ましい実施態様としては、Mがニッケルであることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

【0009】

好ましい実施態様としては、Eが酸素、Xがリンであることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

【0010】

好ましい実施態様としては、 $R_{f1}$ および $R_{f2}$ が炭素数1～20のフッ素化炭化水素基であることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

【0011】

好ましい実施態様としては、 $R_{f1}$ がトリフルオロメチル基、 $R_{f2}$ がペンタフルオロフェニル基であることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

【0012】

好ましい実施態様としては、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ がフェニル基であることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

【0013】

また本発明は、上記オレフィン系重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体に関する。

【0014】

好ましい実施態様としては、オレフィン系モノマーが炭素数10以下の $\alpha$ -オレフィンであることを特徴とするオレフィン系重合体に関する。

【0015】

また本発明は、上記オレフィン系重合用触媒の製造方法に関する。

【0016】

また本発明は、上記オレフィン系重合体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0017】

本発明のオレフィン系重合用触媒は、高いオレフィン系重合活性を示し、分子量の高いオレフィン系重合体を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】

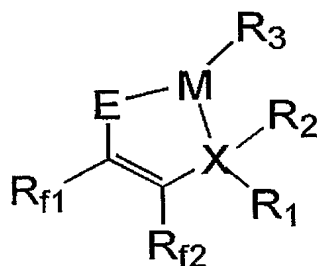
(オレフィン系重合用触媒)

本発明は、下記一般式(1)であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒に関する。

。

【0020】

## 【化3】

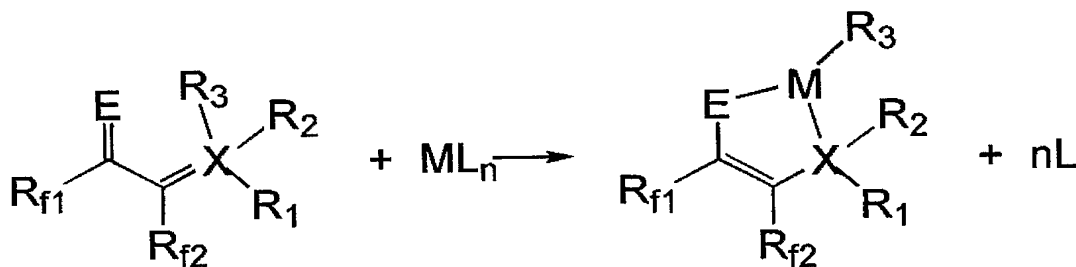


(式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Eは酸素または硫黄である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。R<sub>f1</sub>, R<sub>f2</sub>は各々独立してフッ素原子または炭素数1～20のフッ素化炭化水素基である。)

本発明に使用されるオレフィン系重合用触媒は、以下の反応により調製するのが好ましい。

## 【0021】

## 【化4】



(反応式中、Mはゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金で、ML<sub>n</sub>はゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金化合物である。Eは酸素または硫黄である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。R<sub>f1</sub>, R<sub>f2</sub>は各々独立してフッ素原子または炭素数1～20のフッ素化炭化水素基である。LはMに対して配位し、Mの価数をゼロ価に保持するものであれば特に制限はない。nは自然数である。)

これらの反応が進行しやすいことから、Mはゼロ価のニッケルであることが好ましい。

## 【0022】

配位子に関しては、Eは酸素、Xはリンであることが好ましい。

## 【0023】

ML<sub>n</sub>はゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金化合物であるが、ゼロ価のニッケル化合物としては、例えば、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル、ビス(シクロオクタテトラエン)ニッケル、ビス(1,3,7-オクタトリエン)ニッケル、ビス(アリル)ニッケル、ビス(メタリル)ニッケル、トリエチレンニッケルが好ましく、ビス(シクロオクタジエン)ニッケルが特に好ましい。

## 【0024】

R<sub>f1</sub>, R<sub>f2</sub>は各々独立して炭素数1～20のフッ素化炭化水素基が好ましい。具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、

ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチル基で置換されたフェニル基等が挙げられる。特に、 $R_{f1}$ はトリフルオロメチル基が好ましく、 $R_{f2}$ はペンタフルオロフェニル基が好ましい。本発明の触媒は、このように酸素あるいは硫黄原子の近傍、さらには、りん、砒素、またはアンチモン原子の近傍にフッ素化炭化水素基を有しているため、高い活性を示すことができ、また、分子量の高いオレフィン系重合体を製造することができる。

#### 【0025】

また、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ は各々独立して、炭素数1~20の炭化水素基が、特に置換芳香族基が好ましい。置換芳香族基として最も好ましいのはフェニル基である。 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ は $R_{f1}$ ,  $R_{f2}$ 置と各々独立して同じであってもよい。反応の促進のために、ホスフィン、ホスフィン酸化物、ケトン、エステル、エーテル、アルコール、ニトリル、アミン、ピリジン、オレフィン等を共存させるのが好ましい。特にオレフィンを共存させるのが好ましい。

#### 【0026】

反応温度は0~100℃、室温~70℃が好ましい。反応時間に特に制限はないが、1時間以内、特に20分以内が好ましい。

#### 【0027】

反応は不活性雰囲気下で行うのが好ましく、アルゴン、窒素等が挙げられる。場合により微量の酸素、水分が存在していてもよい。

#### 【0028】

反応は、通常溶媒を使用して実施するのが好ましく、溶媒としては脂肪族または芳香族溶媒が好ましく、これらはハロゲン化されていてもよい。例としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、エチルシクロヘキサン、ブチルクロリド、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられる。一般に溶媒は、M換算で、1~20000  $\mu\text{mol/L}$ 、さらには10~10000  $\mu\text{mol/L}$ の濃度の範囲で使用するのが好ましい。

#### 【0029】

反応において、 $ML_n$ /配位子のモル比は、反応収率を高めるため少なくとも $ML_n$ を等量以上使用するのがよく、4/1~1/1が好ましく、3/1~2/1がより好ましい。

#### 【0030】

本発明のオレフィン系重合触媒は複核であってもよい。

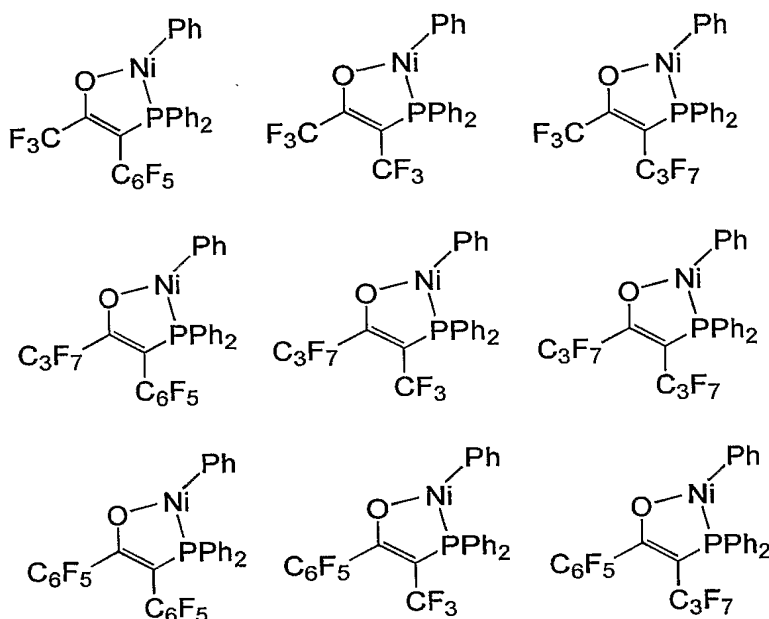
#### 【0031】

本発明のオレフィン系重合用触媒の具体例としては、下記一般式で示される化合物を好適に例示することができる。

#### 【0032】



## 【化5】



(式中、Phはフェニル基を示す)

(オレフィン系モノマー)

本発明に用いられる、オレフィン系モノマーは、特に制限はないが、炭素数2～20のオレフィンであることが好ましく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン、4-メチルー1-ペンテン、3-メチルー1-ペンテン、3-メチルー1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン等が挙げられる。

## 【0033】

この中でも炭素数10以下の $\alpha$ -オレフィンが重合活性の高さから好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。これらのオレフィン系モノマーは、単独で使用してもよく、また2種以上使用してもよい。

## 【0034】

また、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジメタノオクタヒドロナフタリン、ジシクロペンタジエン等のジエンを少量併用してもよい。

## 【0035】

さらに、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{G}$ の式の化合物を少量併用してもよい。ここで、 $n$ は2～20、 $G$ は水酸基、水酸基含有炭化水素基、エーテル基、フッ素化炭化水素基、エステル基、カルボン酸基、アルコキシシリル基、シラノール基。

## 【0036】

オレフィン系モノマーの使用量としては、制限はないが、オレフィン系モノマー/触媒(中心金属または配位子のうち少ない方の量になる)がモル比で $10 \sim 10^9$ であることが好ましく、さらには $100 \sim 10^7$ が好ましく、とくには $1000 \sim 10^5$ が好ましい。当該モル比が小さすぎると、分子量の小さい重合体しか得られなくなり、大きすぎると、モノマーに対するポリマーの収率が低くなる傾向が生ずる。

## 【0037】

(オレフィン系重合体)

オレフィン系重合に際し、溶媒を用いてもよい。溶媒としては特に制限はないが、脂肪族または芳香族溶媒が好ましく、これらはハロゲン化されていてもよい。例としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、エチルシクロヘキサン、ブチルクロリド、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられる。また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、エタノール、メタノール、エチレングリコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、水等の極性溶媒であってもよい。

#### 【0038】

これらの溶媒は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いても良い。従って、気相重合、バルク重合だけでなく、溶液重合、懸濁重合、分散重合、乳化重合、乳化分散重合等を採用してもよい。

#### 【0039】

重合温度は、 $-30 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは室温  $\sim 70^{\circ}\text{C}$  で行われる。重合時間は特に制限はないが、通常 10 分  $\sim$  100 時間、反応圧力は特に制限はないが、常圧  $\sim 10\text{MPa}$  である。

#### 【0040】

重合は不活性雰囲気下で行うのが好ましく、アルゴン、窒素等が挙げられる。場合により微量の酸素、水分が存在していてもよい。

#### 【0041】

また、重合はバッチ（不連続）、半連続、連続、いずれの方法で行ってもよい。

#### 【0042】

本発明における重合とは、単独重合、ランダム共重合だけでなく、ブロック共重合、グラフト共重合等の共重合も含む。従って重合体も単独重合体、共重合体（ランダム、ブロック、グラフト等）を含む。それらの重合体は混合していてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0043】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

#### 【0044】

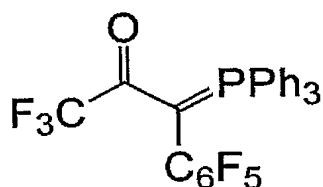
##### （合成例 1）

##### （配位子の合成）

J. Org. Chem. 5558 頁, 53 (23) 巻, 1988 年を参考にして以下のよう合成した。窒素雰囲気下、ペンタフルオロベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド (Helvetica Chimica Acta, 1928 頁, 76 巻, 1993 年と同様に合成) 2.617 g、乾燥 THF (和光純薬製) 11 ml を仕込み、氷浴を用いて  $0^{\circ}\text{C}$  に冷却した。モレキュラーシーブで乾燥したトリエチルアミン (和光純薬製) 1.5 ml を加え、15 分攪拌した。さらにトリフルオロ酢酸無水物 (東京化成製) 0.78 ml を滴下し、 $0^{\circ}\text{C}$  で 1 時間、室温 ( $15^{\circ}\text{C}$ ) で 1 時間反応させた。濾液を濃縮し、蒸留水 (和光純薬製) 15 ml で洗浄、乾燥した。得られた生成物を  $60^{\circ}\text{C}$  のメタノールに溶解させ  $0^{\circ}\text{C}$  まで徐々に冷却し、再結晶を行った。乾燥後の収量は、1.5 g であった。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) によりベンジルプロトンが消失していることから、下記化学式で示される化合物が生成していることがわかる。

#### 【0045】

## 【化6】



(式中、Phはフェニル基を示す)

(実施例1)

(オレフィン系重合用触媒の調製と1-ヘキセンの重合)

窒素雰囲気下、合成例1で得られた化合物14.8mg (27.5 μmol)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg (55 μmol)に、乾燥トルエン(和光純薬製)10ml、モレキュラーシーブで乾燥した1-ヘキセン(和光純薬製)10mlを加え、60℃で3時間重合させた。トルエンと未反応1-ヘキセンを留去し、ポリヘキセンを得た。収量は、4.0gであった。

【0046】

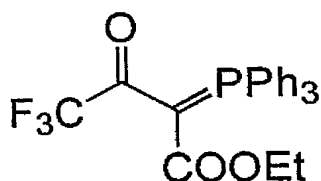
(比較例1)

(オレフィン系重合用触媒の調製と1-ヘキセンの重合)

窒素雰囲気下、J. Org. Chem. 5558頁, 53(23)巻, 1988年と同様に合成した下記化学式で示される化合物12.2mg (27.5 μmol)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg (55 μmol)に、乾燥トルエン(和光純薬製)10ml、モレキュラーシーブで乾燥した1-ヘキセン(和光純薬製)10mlを加え、60℃で3時間重合させた。トルエンと未反応1-ヘキセンを留去し、ポリヘキセンを得た。収量は、3.4gであった。

【0047】

【化7】



(式中、Phはフェニル基を示す)

実施例1のオレフィン系重合用触媒の方が比較例1より収量が高く、高活性であることがわかる。

【0048】

(実施例2)

(オレフィン系重合用触媒の調製とエチレンの重合)

アルゴン雰囲気下、合成例1で得られた化合物14.8mg (27.5 μmol)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg (55 μmol)に、ナトリウム/ベンゾフェノンを用いて乾燥させたトルエン10ml、脱酸素剤および脱水剤(ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製)で精製したエチレン(住友精化製)を、系を一旦減圧にして常圧で加え、70℃で1時間重合させた。トルエンを留去し、ポリエチレンを得た。収量は、0.41gであった。高温GPCによる分子量(オル

トジクロロベンゼン、145℃、RI検出、PS換算)は、 $M_w 11100$ 、 $M_n 3300$ であった。

【0049】

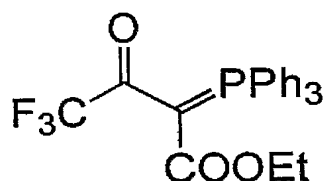
(比較例2)

(オレフィン系重合用触媒のその場調製とエチレンの重合)

アルゴン雰囲気下、J. Org. Chem. 5558頁, 53(23)巻, 1988年と同様に合成した下記化学式で示される化合物12.2mg ( $27.5 \mu\text{mol}$ )、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg ( $55 \mu\text{mol}$ )に、ナトリウム/ベンゾフェノンを用いて乾燥させたトルエン10ml、脱酸素剤および脱水剤(ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製)で精製したエチレン(住友精化製)を、系を一旦減圧にして常圧で加え、70℃で1時間重合させた。トルエンを留去し、ポリエチレンを得た。0.34g。高温GPCによる分子量(オルトジクロロベンゼン、145℃、RI検出、PS換算)は、 $M_w 3600$ 、 $M_n 1000$ であった。

【0050】

【化8】



(式中、Phはフェニル基を示す)

実施例2のオレフィン系重合用触媒により得られたポリエチレンの方が比較例2より収量が高く、高活性であること、また高分子量であることがわかる。

【0051】

(実施例3)

(オレフィン系重合用触媒の調製とエチレンの重合)

重合容器として100mlのステンレススチール製オートクレーブを用いた。窒素雰囲気下、合成例1で得られた化合物14.8mg ( $27.5 \mu\text{mol}$ )、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(関東化学製)15.1mg ( $55 \mu\text{mol}$ )に、水素化カルシウムを用いて乾燥させたトルエン10ml、脱酸素剤および脱水剤(ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製)で精製したエチレン(住友精化製)を、0.45MPaで加え、70℃で15分重合させたところ、系は固化した。トルエンを留去し、ポリエチレンを得た。収量は、4.1gであった。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 発明の課題は、後周期遷移金属錯体系のオレフィン系重合用触媒のなかでも特に高活性なオレフィン系重合用触媒を提供することにある。またその製造方法を提供することにある。さらには、該触媒を使用して得られるオレフィン系重合体、およびその製造方法を提供することにある。

**【解決手段】** フッ素化炭化水素基を酸素あるいは硫黄原子の近傍、さらには、リン、砒素、またはアンチモン原子の近傍に有する特定の一般式で示される構造を有するオレフィン系重合用触媒を用いることにより達成される。

**【選択図】** なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 5 5 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 株式会社カネカ